Ueber die Herstellung und die Eigenschaften fester Aluminiumazetate mit besonderer Berücksichtigung der pharmazeutischen Praxis

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde einer
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

HANS HERRMANN
aus Nürnberg

Vorgelegt am 14. 5. 1938 / Tag der mündl. Prüfung 1. 6. 1938

Referent: Prof. Dr. R. Dietzel
Korreferent: Prof. Dr. R. Pummerer

Meinen Eltern in Dankbarkeit
und meiner Braut in Liebe
zugeeignet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Erlangen, das unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Dietzel steht, in der Zeit vom Winter-Semester 1936/37 bis Sommer-Semester 1938 ausgeführt.

Die Anregung hierzu erhielt ich von den Herren Prof. Dr. Richard Dietzel und Assistent Dr. O. Steeger. Herr Dr. O. Steeger leitete die Arbeit und stand mir bei ihrer Ausführung mit seinem Rate jederzeit in liebenswürdiger Weise zur Seite.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. R. Dietzel für das Wohlwollen und Interesse, das sie meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen.

I. EINLEITUNG

Der „Liquor Aluminii acetici" ist eines der am meisten gebrauchten Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches, zugleich aber auch das Schmerzenskind des Apothekers. Bei der vielseitigen Anwendung des Präparates schwoll naturgemäß seine Literatur im Laufe der Zeit stark an. Wenn auch diese manchen beachtenswerten Vorschlag zur Verbesserung des Präparates gebracht hat, so ist es doch bisher nicht gelungen, ein Präparat von gleichmäßiger Zusammensetzung und genügender Haltbarkeit herzustellen. Beständigkeit und gleichmäßige Beschaffenheit sind aber für die therapeutische Verwendung unbedingt zu fordern. Der Grund für die geringe Haltbarkeit und die daraus sich ergebenden Mißhelligkeiten ist, wie umfassende Untersuchungen von C. Rohmann[1]) von neuem gezeigt haben, in der sehr verwickelten Chemie der Bestandteile und Verunreinigungen sowie der chemischen und physikalischen Veränderlichkeit des basischen Aluminiumazetates zu suchen.

Praktisch wird an der Arzneibuchvorschrift zur Herstellung der essigsauren Tonerdelösung häufig gerüttelt, da das offizinelle Präparat beim Lagern teils kristallinische Ausscheidungen, teils Koagulationen (Gelatinierungen) ergibt. Um diese Uebelstände zu beseitigen, werden im Schrifttum in fast fortlaufender Folge Vorschläge gemacht, die eine Verhinderung der Zersetzungserscheinungen entweder durch Zugabe geeigneter Stabilisatoren oder durch Verbesserung der Herstellungsvorschriften anstreben. Einmal wird in diesen Untersuchungen darauf hingewiesen, daß die im Arzneibuch geforderte Reaktionsdauer von drei Tagen zur vollständigen Umsetzung des Aluminiumsulfates mit dem Kalziumkarbonat und der Essigsäure nicht ausreicht, ferner wird der starke Einfluß der Temperatur auf die Haltbarkeit des Präparates betont und schließlich die Bedeutung von Fremdelektrolyten sowie die Wichtigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung diskutiert. Alle diese Momente brachten es mit sich, daß die Bearbeitung der essigsauren Tonerde in der 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches nicht zu dem gewünschten Erfolg führte[2]), sodaß Verfälschungen des Präparates mehr denn je verbreitet sind.

So werden Erzeugnisse in den Handel gebracht, die mit dem offizinellen Liquor Aluminii acetici nichts mehr zu tun haben, ja die sogar schädlich wirken können und deren Verfälschungen durch die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches nicht einmal sicher nachgewiesen werden können. Im Laufe der letzten Jahre waren u. a. Präparate anzutreffen, die lediglich aus Aluminiumsulfat bestanden und keine oder nur wenig Essigsäure enthielten. Die sogen. „vierfach konzentrierte essigsaure Tonerdeverbindung" mit dem spez. Gew. 1,180 ist beispielsweise eine solche mit wenig Essigsäure parfümierte Aluminiumsulfatlösung. Sie wird zwar nicht ausdrücklich als „essigsaure Tonerde" im Sinne des D.A.B.6 bezeichnet, es wird aber darauf hingewiesen, daß sie hinsichtlich ihrer therapeutischen Wirkung dem offizinellen Präparat nicht nachstehe. Ferner fanden sich Präparate, deren Gehalt an basischem Aluminiumoxyd

zu niedrig war; in anderen Fällen Präparate, die statt Essigsäure Ameisensäure enthielten; in wieder anderen Fällen sogen. „Trockenpräparate von essigsaurer Tonerde", die nichts anderes als Gemische aus Aluminiumsulfat und Natriumazetat darstellten. Schließlich wurden im Handel Präparate angetroffen, die zum Zwecke der Erhöhung der Haltbarkeit mit Phosphorsäure, Borsäure oder Weinsäure versetzt waren; ferner solche, die zwar den Prüfungsvorschriften des Arzneibuches entsprachen, aber einen zu hohen oder zu niedrigen Gehalt an Ca-Ion bzw. SO_4-Ion aufwiesen.

Bei der wichtigen Rolle, welche die essigsaure Tonerdelösung in Form von feuchten Verbänden, Spülungen und Gurgelungen zur Behandlung wunder Hautpartien und entzündeter Schleimhäute spielt, ist unbedingt großer Wert auf einwandfreie Beschaffenheit zu legen. Insbesondere sind solche Präparate, die, wie Aluminiumsulfat, die Schleimhäute stark reizen, Uebelkeit, ja Erbrechen erregen können, mit aller Strenge aus dem Handel auszumerzen.

Wir lassen eine kurze Zusammenfassung der einschlägigen Literaturangaben folgen. Eine der ersten Literaturstellen finden wir bei M. Löfmann[3]), der den Hydrolysengrad wässeriger Azetatlösungen mittels pH-Messungen bestimmte und zu dem Ergebnis kam, daß Aluminiumazetate ein gegenüber anderen Azetaten anormales Verhalten aufweisen. Kurze Zeit später konnte M. Brenner[4]) auf Grund umfangreicher Untersuchungen feststellen, daß eine richtig zubereitete essigsaure Tonerdelösung keine kolloiden Bestandteile enthalten dürfe. Zu demselben Ergebnis gelangten Th. Sabalitschka[5]) und G. Reichel[5]), während I. G. Oberhard[6]) und C. T. Sslowjew[7]) Aluminiumacetatlösungen als kolloid bezeichneten. Heute steht dank sorgfältiger Untersuchungen von H. Th. St. Britton, Fl. H. Meek[8]) und C. Rohmann[9]) der ionogene Charakter der essigsauren Tonerdelösung fest. Weiterhin wurden viele Kriterien entdeckt, die auf ein komplexes Verhalten von Aluminiumazetaten hinweisen. Irgendwelche positiven Aussagen über die Struktur dieses angenommenen Komplexes konnten bis zum heutigen Tag nicht gegeben werden.

Eine große Erleichterung bei der Erforschung dieser Fragestellung sahen wir in der Herstellung wasserlöslicher, fester und kristallisierter Azetate. Bei der theoretisch wie praktisch gleich wichtigen Bedeutung, die den festen Azetaten zukommt, ist es nicht verwunderlich, daß sich bereits eine größere Anzahl von Autoren mit der Herstellung fester Azetate beschäftigten, und daß eine immerhin beträchtliche Anzahl von erteilten und angemeldeten Patenten sich mit dieser Frage befassen.

Bereits im Jahre 1879 will der Russe A. Adrianowski[10]) durch Behandeln von Aluminiumchlorid mit Essigsäureanhydrid, Abdestillieren des entstandenen Acetylchlorids und Erhitzen des Rückstandes auf 160°—180° ein neutrales Azetat erhalten haben, während E. Späth[11]) noch im Jahre 1912 die Existenz eines solchen Salzes verneint. Inzwischen hatte aber schon W. Tischtschenko[12]) nach einer anderen Darstellungsmethode dieses Salz durch Erwärmen von Aluminiumäthylat mit Essigsäureanhydrid auf 90° und Abdestillieren des Essigsäureäthylesters als leichtes, weißes amorphes Pulver gewonnen, das in Wasser löslich sein sollte.

Ein anderes basisches Azetat beschreiben R. Seligmann und P. Williams[13]), das durch Auflösen von Aluminiumblechstreifen in wasserfreier Essigsäure oder beim Erhitzen von basischen Azetaten in zugeschmolzenem Rohr entsteht. Es wird als mikrokristallin beschrieben

und soll in Wasser sehr leicht, in wasserfreier Essigsäure nur wenig löslich sein. Basische Azetate von verschiedenem Wassergehalt hat W. Crum[14]) aus wässerigen Aluminiumazetatlösungen durch Stehen an der Luft oder schneller beim Kochen als weiße amorphe, manchmal auch undeutlich kristalline, in Wasser schwer lösliche Krusten gewonnen. Ein ähnliches, unlösliches Biazetat beobachtete Ch. Fissier[15]) beim Stehen einer Lösung von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure nach mehreren Wochen. Ein Aluminiumazetat von der Zusammensetzung Al_2O— $(CH_3COO)_4$ entsteht nach E. Späth[16]) durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf Aluminiumnitrat und stellt ein in Wasser nur teilweise lösliches, mikrokristallines Pulver dar. H. Funk und I. Schomüller[17]) erhielten ein basisches Azetat von der Zusammensetzung $(CH_3COO)_3Al$ 2 Al O (CH_3COO) unter Salzsäureentwicklung beim Kochen von Aluminiumchlorid mit Eisessig während 6—8 Stunden am Rückflußkühler. Es wird als weißes mikrokristallines, hygroskopisches Pulver beschrieben. Ein basisches Azetat von nicht näher angegebener Zusammensetzung stellten R. F. Weinland und W. Denzel[18]) beim längeren Stehenlassen einer konzentrierten Lösung von Natriumazetat und Aluminiumchlorid dar.

Eine größere Anzahl in- und ausländischer Patente befassen sich mit der Herstellung neutraler oder basischer Azetate. Im D.R.P. No. 23244 wird die Herstellung eines festen unlöslichen Azetates durch Zugabe von festem Natriumazetat zu einer konzentrierten Lösung von Aluminiumsulfat angegeben. Ein ebenfalls unlösliches basisches Azetat schützt das D.R.P. No. 160348 unter dem Namen „Lenicet". Die Chemische Fabrik E. de Häen beschäftigt sich seit längerer Zeit mit der Herstellung von festen wasserlöslichen Azetaten, die durch Umsetzen von Natriumalaunlösungen mit festem Natriumazetat und Soda erhalten werden. Im D.R.P. No. 437637 wird ein wasserlösliches basisches Azetat nicht angegebener Zusammensetzung beschrieben, das durch Zerstäuben von Aluminiumazetatlösungen in der Hitze hergestellt wird. Dieses Verfahren wendet die Chemische Fabrik Grünau-Landshoff-Meyer A.G. an. Das von der Krause Medico Gesellschaft in den Handel gebrachte Pulver „Essigsaure Tonerde Dispert" wird auf ähnliche Weise dargestellt. In allerjüngster Zeit stellt Th. Henning (E.P. 452065) feste wasserlösliche Azetate her durch Versetzen von essigsaurer Tonerdelösung mit konzentrierter Essigsäure, über mehrere Tage sich erstreckendes Stehenlassen und Impfen mit Aluminiumazetat.

Neben diesen durch in- und ausländische Patente geschützte Verfahren befinden sich noch eine größere Anzahl von Präparaten im Handel, über deren Darstellungsmethoden nichts Genaueres bekannt ist. Es seien hier angeführt: Eston, Essitol, Curtaform[19]) usw.

Ein Ueberblick und eine kritische Würdigung der zahlreichen Versuche, die essigsaure Tonerdelösung aus der Apotheke zu verdrängen, lehrt, daß diese Aufgabe trotz vieler aufgewendeter Mühe bisher nicht gelungen ist. Es erscheint deshalb gerechtfertigt vom pharmazeutischen und therapeutischen Standpunkt aus die folgende Frage zu diskutieren:

Läßt sich ein therapeutisch gut wirksames, leicht lösliches Trockenpräparat herstellen, das sowohl in Substanz wie auch in wässeriger Lösung beständig ist und den Anforderungen entspricht, die das Arzneibuch an den offizinellen Liquor Aluminii acetici stellt?

Zweck der vorliegenden Arbeit war es daher, therapeutisch verwendbare feste Aluminiumazetate herzustellen und deren Konstitution in festem Zustand sowie in wässeriger Lösung zu ermitteln.

II. Analytischer Teil

1. Bestimmung von Aluminium.

Im Verfolg der Untersuchungen war es notwendig, genaue analytische Methoden zur Bestimmung von Aluminium und Essigsäure aufzufinden. Wir konnten uns dabei in weitem Maße Erfahrungen, die R. Vogel[20]) im hiesigen Institut gesammelt hatte, zunutze machen.

Zur Bestimmung des Aluminiums eignete sich am besten die Oxychinolinmethode nach Berg und Mitarbeitern[21]). Das Verfahren hat den Vorzug großer Genauigkeit bei geringem Zeitbedarf. Die Aluminiumsalzlösungen wurden direkt mit Oxychinolinlösung gefällt. Der leicht filtrierbare kristalline Niederschlag wurde sodann in Salzsäure gelöst, mit Kaliumbromidlösung versetzt und nach Zugabe von 3 Tropfen Methylrot mit n/10—$KBrO_3$ bis zum Farbumschlag nach gelb titriert. Das überschüssige Brom konnte nach Zugabe von Kaliumjodidlösung leicht jodometrisch bestimmt werden. Bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen betrug die Fehlergrenze etwa 0,1%.

Zur Fällung wurde eine 3—4%ige essigsaure Oxychinolinlösung verwendet, die nach der Vorschrift von Berg hergestellt war. Zur Einwaage gelangten stets 0,04 –0,05 g festes Salz, entsprechend einem Bromatverbrauch von 25—30 ccm. Von sämtlichen Bestimmungen wurde eine Kontrollanalyse ausgeführt, deren gute Uebereinstimmung die Brauchbarkeit der Methode erwies (vgl. Tabelle 2, S. 30/31).

2. Bestimmung von Essigsäure.

Die Essigsäure wurde nach Fresenius in bekannter Weise mit heißer Phosphorsäure übergetrieben und in eine mit n/10-NaOH beschickte Vorlage destilliert. Die überschüssige Natronlauge wurde mit n/10-CH_3COOH zurücktitriert. Bei dieser Methode, die ohne weitgehende Erfahrungen keineswegs immer zu guten Ergebnissen führt, mußten verschiedene Kunstgriffe angewendet werden. So hat z. B. die Temperatur, bei der destilliert wird, einen großen Einfluß auf die erzielte Genauigkeit. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wie schon von E. Häuser[22]) erwähnt wird, die Destillation zur Herabsetzung des Siedepunktes im Vakuum von 15—20 mm vorzunehmen. Eine Wasserbadtemperatur von 45°—50° war dabei ausreichend. Um die Temperatur auf keinen Fall höher ansteigen zu lassen, wurde bei steigendem Phosphorsäuregehalt je 3 mal mit Wasser verdünnt und von neuem destilliert. Zur Entfernung etwa mitgerissener Phosphorsäure wurde zwischen Destilliergefäß und Kühler ein mit Glasperlen beschickter Rundkolben eingeschaltet. Da großer Wert darauf gelegt werden mußte, bei der Bestimmung Kohlensäure fernzuhalten, wurden dem Siedegefäß zwei mit konzentrierter Natronlauge gefüllte Waschflaschen vorgeschaltet, die mit der Siedekapillare des Destilliergefäßes verbunden waren. Die Fehlergrenze der Essigsäurebestimmung betrug 1%. Zur Einwaage gelangten stets 0,35—0,40 g festes Azetat, entsprechend einem Natronlaugeverbrauch von rund 60 ccm. Wie bei der Aluminiumbestimmung wurde auch hier stets eine Kontrollanalyse durchgeführt. (Analysenergebnisse vgl. Tabelle 2, S. 30/31.)

III. Versuche zur Herstellung fester Aluminiumazetate

Es waren bestimmte von vornherein festliegende Gesichtspunkte, die uns bei der Herstellung fester Aluminiumazetate leiteten. Die größten Schwierigkeiten, die der Gewinnung solcher Salze bisher entgegenstanden, sind durch hydrolytische Vorgänge bedingt. Aluminiumoxyd ist eine äußerst schwache Base, die nicht in der Lage ist, ein einigermaßen beständiges Karbonat zu bilden. Berücksichtigt man ferner die geringe Dissoziationskonstante der Essigsäure, so kann man verstehen, welch große Rolle die Hydrolyse bei Aluminiumazetaten spielt. Solche hydrolytische Erscheinungen werden auch vom D. A. B. 6 beim Liquor Aluminii acetici vorgeschrieben. So wird schwacher Essigsäuregeruch und Gelatinieren bei Elektrolytzusatz verlangt. Läßt man die essigsaure Tonerdelösung längere Zeit an der Luft stehen, so scheidet sich wiederum durch Hydrolyse mehr oder weniger basische Azetate aus. Sie sind alle unlöslich und wurden in jüngster Zeit von C. Rohmann und Mitarbeitern ausführlich studiert. Zur Vermeidung der hydrolytischen Vorgänge, durch welche Aluminiumazetate teilweise unlöslich werden, arbeiteten wir unter völligem Wasserausschluß. Solche Darstellungsmethoden haben weiterhin den Vorteil, zu Salzen ohneKristallwassergehalt zu führen. Genaue Untersuchungen von Verbindungen mit unbekanntem Wassergehalt lassen sich kaum durchführen. Bei der Flüchtigkeit der Essigsäure und dem hygroskopischen Verhalten der Aluminiumazetate ist es fast unmöglich, den Wassergehalt zu bestimmen, ohne daß zu gleicher Zeit auch störend in das vorliegende Verhältnis Aluminium : Essigsäure eingegriffen wird.

Weiterhin sollten Produkte erhalten werden, die vollständig von Fremdelektrolyten frei waren. Diese Forderung mußte gestellt werden, weil es nicht möglich war, die fast stets mikrokristallinen Pulver durch Umkristallisieren weiter zu reinigen. Wasser als Lösungsmittel schied aus den obigen Gründen aus und ein organisches Lösungsmittel ließ sich trotz eifrigsten Suchens nicht auffinden. Ein solches Lösungsmittel wäre von großer Bedeutung gewesen, weil es uns in die Lage versetzt hätte, nach der kryoskopischen oder ebullioskopischen Methode Molekulargewichtsbestimmungen vorzunehmen.

Durch ein, von Fremdelektrolyten gänzlich freies Aluminiumazetat konnte gleichzeitig die Behauptung, eine völlig elektrolytfreie essigsaure Tonerdelösung sei nicht beständig, nachgeprüft werden. Im Laufe der Untersuchungen wurde eine größere Anzahl zum Teil erfolgreicher Verfahren zur Darstellung von festen Aluminiumazetaten ausgearbeitet, die im folgenden beschrieben werden sollen.

1. Aluminiumazetat aus Aluminiumtriäthyl und wasserfreier Essigsäure.

Eine besonders geeignete Darstellung fanden wir, gestützt auf eine Reihe von Vorversuchen, in der Umsetzung von Aluminiumtriäthyl mit Eisessig in absolut ätherischer Lösung. Dieser liegt folgender chemischer Vorgang zu Grunde:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3\ CH_3COOH = (CH_3COO)_3Al + 3\ C_2H_6$$

Wie aus dem Reaktionsmechanismus ersichtlich, muß sich das so hergestellte Präparat wegen des Fehlens nichtgasförmiger Nebenprodukte durch große Reinheit auszeichnen; denn das bei der Umsetzung entstehende Aethan entweicht gasförmig und wird dadurch selbsttätig aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Aluminiumtriäthyl als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Azetates stellt eine Flüssigkeit dar, die sich durch Destillation im Vakuum unter Stickstoff gut reinigen läßt. Eisessig und Aether, die sich in jedem Verhältnis miteinander mischen, können die Reinheit des Präparates nicht beeinträchtigen. Gegenüber den anderen von uns durchgeführten und in dieser Arbeit beschriebenen Darstellungsverfahren erschien uns dasjenige über das Aluminiumtriäthyl wegen der fast absoluten Reinheit des Endproduktes als besonders geeignet für die Untersuchung des mikrokristallinen Charakters des Azetates. Leider ist die Herstellung auf diesem Weg umständlich und zeitraubend.

Nicht ganz einfach ist zunächst die Gewinnung des als Ausgangsprodukt für die Umsetzung benutzten Aluminiumtriäthyls. Dies hängt im wesentlichen zusammen mit gewissen unangenehmen Eigenschaften dieser Substanz, die ein Arbeiten mit derselben sehr erschweren. Wichtig ist, daß von vornherein für völligen Wasserausschluß gesorgt wird. Schon die geringsten Spuren von Feuchtigkeit zersetzen das Aluminiumtriäthyl unter Abscheiden von Aluminiumhydroxyd und Entwicklung von Aethan:

$$Al\ (C_2H_5)_3 + 3\ H_2O = Al\ (OH)_3 + 3\ C_2H_6$$

Diese Zersetzung steigert sich bei größeren Wassermengen bis zu heftigen Explosionen. Weiterhin ist Aluminiumtriäthyl sehr empfindlich gegen Sauerstoff, weshalb es unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt werden muß. Läßt man Aluminiumtriäthyl nur kurze Zeit offen, liegen, so tritt unter starker Rauchentwicklung Selbstentzündung ein. Rascher noch, wenn man durch Verspritzen für eine große Oberfäche sorgt. Dieses Verhalten bedingt ein sehr vorsichtiges und umständliches Herstellungsverfahren, da bei der Darstellung größerer Mengen dieser Substanz leicht Explosionen eintreten. Das fertige Präparat ist unbedingt in kleinen, mit Stickstoff gefüllte Ampullen aufzubewahren, um eine gefahrlose Handhabung zu ermöglichen.

Der beste Weg zum Aluminiumtriäthyl führt nach E. Krause und Br. Wendt[23]) über die Grignardverbindung, die mit völlig wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt wird:

$$3\ Mg\ (BrC_2H_5) + Al\ Cl_3 = Al\ (C_2H_5)_3 + 3\ Mg\ (BrCl)$$

Darstellung von $Al\ (C_2H_5)_3$. 144 g Magnesium und 800 g Bromäthyl, in 2 Liter absolutem Aether gelöst, wurden im Rundkolben am Rückflußkühler umgesetzt.

Um für die folgende Reaktion mit Aluminiumchlorid vollständige Feuchtigkeit- und Sauerstoff-Freiheit zu gewährleisten, wurde eine Apparatur konstruiert, die sich sehr gut bewährte. Ein Rundkolben wurde mit einem aus drei Oeffnungen bestehenden Aufsatz versehen. Die eine der drei Oeffnungen des Aufsatzes diente zum Anschluß des Rückflußkühlers, die zweite zum Durchleiten sorgfältig über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoffs, die dritte war mit einem Glasschliff versehen, in welchem eine U-förmig gebogene Glasbirne zur Aufnahme des Aluminiumchlorids eingepaßt wurde. Durch Drehen der Birne im Schliff wurde es leicht ermöglicht, das Aluminium-

chlorid, das sehr heftig mit dem Magnesiumäthylchlorid reagiert, zuzuführen, ohne daß die Apparatur geöffnet werden mußte. Insgesamt wurden ungefähr 250 g Aluminiumchlorid umgesetzt.

Nach Beendigung der Reaktion erstarrte die Flüssigkeit zu einer festen grauen Masse, aus der das Aluminiumtriäthyl abdestilliert wurde. Zu diesem Zweck wurde der Aufsatz rasch entfernt und der Kolben mit einem Gummistopfen versehen, der ein Thermometer, eine Siedekapillare und ein kurzes Anschlußstück für den absteigenden Kühler enthielt.

In dieser Phase der Darstellung ist es noch erlaubt, für ganz kurze Zeit den Luftzutritt zu gestatten, da das Reaktionsprodukt noch stark verdünnt ist und wegen seines festen Charakters ein über die Oberflächenschicht hinausgehendes Eindringen des Sauerstoffs verhindert. Bei der Durchführung der anschließenden Destillation sind Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff aufs sorgfältigste fernzuhalten. Das zum absteigenden Kühler führende Kniestück muß so kurz wie möglich sein und außerdem noch gut mit Asbest und Tüchern isoliert werden. Wegen der hohen Siedetemperatur und der damit verbundenen leichten Kondensationsfähigkeit des Aluminiumtriäthyls gelingt es sonst nicht, dasselbe bei der Destillation über das Kniestück hinauszutreiben, ohne daß Zersetzung der Substanz eintritt. Bei der Destillation gehen große Mengen von Aether mit über, die vom Triäthyl getrennt werden müssen. Deshalb war es notwendig zwei Vorlagen zu verwenden. Die erste kleinere, die mit Eiskochsalzmischung gekühlt wurde, füllte sich mit dem reinen verhältnismäßig schwer flüchtigen Triäthyl. Die zweite größere war zur Aufnahme des Aethers bestimmt. Der niedrige Siedepunkt des Aethers machte eine Kühlung des Gefäßes mit flüssiger Luft notwendig, um das Vakuum aufrecht zu erhalten. Nach Beendigung der Destillation wurde das Vakuum mittels Stickstoff aufgehoben. Dabei war sorgfältig darauf zu achten, daß auch die Schlauchzuführungen vollständig mit Stickstoff gefüllt waren. Es war ferner dafür Sorge zu tragen, daß durch die Siedekapillare während der Destillation ebenfalls nur reiner getrockneter Stickstoff eindrang. Die zweite Vorlage wurde mit einer gegabelten Schlauchleitung verbunden, deren eine über eine Sicherheitsflasche und einen mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenturm zur Wasserstrahlpumpe führte und deren zweite über einen anderen Trockenturm und einen mit Quecksilber gefüllten Druckregler zur Stickstoffbombe geleitet wurde. Der angebrachte Druckregler sollte plötzliche Druckanstiege, die durch thermische Zersetzung von Aluminiumtriäthyl entstehen konnten, sofort ausgleichen. Wie schon E. Krause und Br. Wendt angeben, treten bei der Destillation häufig Nebel auf, wobei der Druck momentan ansteigt. Vermutlich wird man die Ursache dieser Erscheinung in einem unvermeidlichen Sauerstoffgehalt des Aethers zu erblicken haben. Ein Eintreten von Luft oder Feuchtigkeit von außen war bei der verwendeten, sehr sorgfältig abgedichteten Apparatur unmöglich. Die mit der Zersetzung verbundene Gasentwicklung führt den Druckanstieg herbei. Zum Ausgleich des Druckanstiegs diente der Druckregler, dessen Konstruktion der Pregelschen Mikroanalyse nachgebildet war. Das erhaltene Destillat war leicht gelb gefärbt, enthielt noch verhältnismäßig große Mengen Aether und mußte deshalb einer zweiten Destillation unterworfen werden. Zu diesem Zweck wurden die Schlauchverbindungen an den Enden der ersten Vorlage abgeklemmt und das darin enthaltene rohe Aluminiumtriäthyl mit Stickstoff in eine bereits vorher mit diesem Gas gefüllte neue Destillationsapparatur getrieben. Als Vorlage diente hier gleich eine Ampul-

lenvorrichtung, die es gestattete, durch Einlassen von Stickstoff das reine Triäthyl in die evakuierten Ampullen zu drücken. Dann wurden die Ampullen herausgenommen und zugeschmolzen. Eine Ampulle enthielt rund 2—3 ccm farbloses Aluminiumtriäthyl.

Das so hergestellte völlig reine Aluminiumtriäthyl wurde sodann mit Eisessig umgesetzt. Dazu diente folgende Apparatur:

In einem 250 ccm Rundkolben wurde durch einen seitlichen Tubus die Ampulle eingeführt, deren zugeschmolzene Enden kurz zuvor unter einem mit Stickstoff gefüllten Schlauch abgedrückt worden waren. Das Kölbchen selbst war mit wasserfreiem Aether gefüllt, in welchem der Inhalt der Ampulle mittels reinem getrocknetem Stickstoff schnell hineingedrückt wurde. Nach der Entleerung diente die Ampulle zur Durchleitung von Stickstoff. Der Rundkolben war mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. In die eine Bohrung wurde zur Ableitung des Stickstoffs ein Glasröhrchen, in die andere ein Kapillartropftrichter eingeführt, durch den absolut wasserfreier Eisessig pro Analyse Merck vorsichtig zugegeben wurde. Unter einer regelmäßigen Entwicklung von Aethan schied sich spontan weißes, völlig reines und elektrolytfreies Aluminiumacetat aus, wobei eine starke Erwärmung des Reaktionsgemisches eintritt. Das Acetat wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator sorgfältig getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

2. Aluminiumazetat über Aluminiumäthylat.

Das vorher beschriebene Verfahren der Herstellung von Aluminiumazetat lieferte sehr reine Produkte, war aber für die praktische Durchführung zu umständlich und zu teuer. Entsprechend unserer doppelten Aufgabe, sowohl ein zur Untersuchung geeignetes Azetat herzustellen als auch ein für die Technik brauchbares Verfahren zu finden, sahen wir uns deshalb nach anderen Wegen um. Es mußte vor allem darnach getrachtet werden, gute Ausbeuten zu erhalten und ausgesprochen billiges Ausgangsmaterial zu verwenden. Dabei sollten die Eigenschaften des gewonnenen Azetates den Bedürfnissen der Praxis angepaßt sein. In der Umsetzung von Aluminiumäthylat mit Essigsäure bzw. mit Essigsäureanhydrid fanden wir zunächst eine zweite Darstellungsmöglichkeit, die brauchbar erschien. Aluminiumäthylat hat die angenehme Eigenschaft, sich im Vakuum unzersetzt distillieren zu lassen und kann deshalb in großer Reinheit gewonnen werden. Dazu kommt billiger Preis der Ausgangsmaterialien Aluminium und Aethanol. Bei der Umsetzung mit Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid entsteht neben dem in der Reaktionsflüssigkeit unlöslichen Azetat Essigsäureester, der sich als flüssiges Nebenprodukt leicht und bequem vom festen Azetat trennen läßt. Da die Herstellung des Aluminiumäthylats in der Literatur bereits beschrieben ist,[24]) können wir uns mit kurzen Hinweisen begnügen.

Darstellung von Aluminium-Alkoholat: 100 g Aluminiumgrieß werden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit 650 ccm Xylol übergossen und das Ganze zum Sieden erhitzt. Zu dem lebhaft siedenden Kolbeninhalt wird in kleinen Anteilen 440 ccm absoluter Alkohol zugefügt. Reaktionsbeschleuniger, wie Jod und Quecksilberchlorid können entbehrt werden, da die Reaktion bei genügend langem Erhitzen sich von selbst in Gang setzt. Nach einiger Zeit wird die Heizquelle entfernt und der Alkohol nach Maßgabe des Verbrauches

zufließen gelassen. Sobald die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich nachläßt, wird von neuem erhitzt, bis nach Zugabe des gesamten Alkohols die Wasserstoffentwicklung aufhört. Die heiße Lösung wird mit Hilfe eines Dampftrichters sofort filtriert, um eine Ausscheidung von festem Alkoholat vor dem Filtrieren zu verhindern.

Die bei der Umsetzung erhaltene Xylollösung konnte direkt weiterverarbeitet werden, da es für unsere Versuche nicht notwendig war, durch umständliches Eindampfen von Xylol festes Alkoholat zu gewinnen. Die Reaktion zwischen Aluminiumäthylat und Eisessig (1) bzw. Essigsäureanhydrid (2):

1. $Al(OC_2H_5)_3 + 6\ CH_3\ COOH = (CH_3COO)_3Al\ 3\ H_2O + 2\ CH_3COOC_2H_2$

2. $Al(OC_2H_5)_2 + 2(CH_3CO)_2O = (CH_3COO)_3Al + 3CH_3COOC_2H_5$

läßt erkennen, daß bei der Formulierung (1) im Gegensatz zur Formulierung (2) neben Aluminiumazetat und Essigsäureäthylester noch Wasser auftritt. Schon daraus ist ersichtlich, daß die Umsetzung (2) geeigneter sein muß, als die Umsetzung (1). Dazu kommt, daß das Anhydrid bereits bei niedrigeren Temperaturen reagiert. Obwohl die Darstellung des Aluminiumazetats über das Aethylat keine Schwierigkeiten bereitet, hat sie ihre Nachteile. Eigenartigerweise beginnt die Xylollösung kurz nach der Zugabe von Essigsäureanhydrid immer dickflüssiger zu werden. Es bilden sich Schlieren aus, die infolge der erhöhten Viskosität der Flüssigkeit nicht mehr zur Oberfläche steigen können. Der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einer halbfesten, durchsichtigen und homogenen Masse. In diesem Stadium findet eine Ueberhitzung der Kolbenwände statt, die wegen der mangelnden Zirkulation des dickflüssigen Kolbeninhaltes nicht mehr genügend abgekühlt werden. Am Boden scheidet sich durch thermische Zersetzung ein rötlich-braunes Produkt ab, das nicht näher untersucht wurde. Bei weiterem Erwärmen wird die gallertartige Masse wieder dünnflüssig, beginnt sich zu färben und bald fällt schweres mikrokristallines Aluminiumazetat aus, das abfiltriert und sorgfältig mit Essigester und absolutem Aether gewaschen wird. Irgendwelche Berührung des Reaktionsproduktes mit absolutem Alkohol, der die Masse verschmiert, muß vermieden werden.

Das gereinigte und sorgfältig im Vakuumexsikkator getrocknete Azetat stellt ein weißes, mikrokristallines Pulver dar, das sich nur in heißem Wasser löst. Setzt man Aluminiumäthylat an Stelle von Essigsäureanhydrid mit der wasserfreien Säure um, so erhält man ebenfalls ein Azetat, das selbst in heißem Wasser unlöslich ist. Wir machen für die Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse das bei der Reaktion entstehende Wasser verantwortlich (Hydrolyse). Darüber hinaus erfolgt die Umsetzung erst bei so hohen Temperaturen, daß man wahrscheinlich noch pyrogene Zersetzungserscheinungen berücksichtigen muß.

3. Aluminiumazetat über Aluminiumphenolat.

Eine der Darstellung des Aluminiumazetats aus dem Aluminiumäthylat in vielen Beziehungen analoge Methode fanden wir in der Umsetzung von Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid mit Aluminiumphenolat. Entsprechend den stärker sauren Eigenschaften des Phenols erwarteten wir zunächst eine noch leichtere Herstellung des als Ausgangsprodukt dienenden Aluminiumphenolats. Weiterhin wollten wir feststellen, ob

das Gelatinieren des Reaktionsproduktes, das das nach Abschnitt 2 hergestellte Produkt verunreinigt hatte, auch bei dieser verwandten Reaktion eintritt. Der chemische Vorgang gleicht in seinem Reaktionsmechanismus der Umsetzung des Aethylats:

1. $Al(OC_6H_5)_3 + 6\ CH_3COOH = (CH_3COO)_3Al + 3H_2O + CH_3COOC_6H_5$

2. $Al(OC_6H_5)_3 + 3\ (CH_3CO)_2O \quad (CH_3COO)_3Al + 3\ CH_3COOC_6H_5.$

Unangenehm ist die schwierige Reinigung des Aluminiumphenolats. Trotz der stärker sauren Eigenschaften des Phenols ist die Verbindung viel unbeständiger als das entsprechende Alkoholat. Es gelingt kaum, ein geeignetes Lösungsmittel zur Umkristallisation zu finden. Gleichgültig, ob man in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Azeton oder einer anderen Flüssigkeit löst, in allen Fällen treten mehr oder weniger komplizierte Umsetzungen auf. Auch bei der an sich möglichen Reinigung durch Destillation im Vakuum tritt teilweise Zersetzung ein.

Die Darstellung des Aluminiumphenolats gestaltet sich im übrigen sehr einfach [25]):

150 g Phenol werden in einem 250-ccm Rundkolben am Rückflußkühler erhitzt und mit kleinen Portionen Aluminiumgrieß versetzt. Zur Dämpfung der teilweise heftigen Reaktion muß die Heizquelle öfter entfernt werden. Zum Schluß wird Aluminiumgrieß im Ueberschuß zugesetzt und solange stark erhitzt, bis kein Wasserstoff mehr entweicht. Das Umsetzungsprodukt wird auf ein Weißblech ausgegossen, wo es sofort erkaltet und fest wird. Danach kann es leicht in Stücken von glasartig glänzendem, rötlichem, manchmal auch schwärzlichem Aussehen vom Blech abgehoben werden.

Wie die folgenden Umsetzungen gezeigt haben, erhält man trotz des unreinen Zwischenproduktes ein Aluminiumazetat von großem Reinheitsgrad. Die unerwünschten Beimengungen gehen sämtlich in die flüssige Phase über, so daß der Niederschlag ein rein weißes Aussehen besitzt.

Nach vier verschiedenen Modifizierungen gelangten wir vom Phenolat zum Azetat. Zunächst wurde das Phenolat in absol. alkoholischer Lösung mit Essigsaureanhydrid, dann mit Eisessig umgesetzt. Die Umsetzung mit Eisessig war auch bei dieser Reaktion schwieriger durchzuführen und trat erst bei tagelangem Erhitzen am Rückflußkühler ein. Das erhaltene Produkt war schneeweiß, ließ auch unter dem Mikroskop keine Kristallform erkennen und war weder in heißem noch in kaltem Wasser löslich.

Die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid ging wie zu erwarten viel leichter vonstatten. Geringe Erwärmung genügte, um nach kurzer Zeit das Azetat zur Ausfällung zu bringen. Das Salz stellt ein weißes schweres Pulver dar und ist nur in heißem Wasser löslich. Zur Erklärung hiefür kann angenommen werden, daß die durch die Auflösung des Phenolats in Alkohol [26]) entstandenen Zersetzungsprodukte einen Einfluß auf die Löslichkeitseigenschaften des Phenolats ausüben. Aus diesem Grunde setzten wir festes Phenolat direkt um.

Feingepulvertes Phenolat wurde mit absol. Essigsäure übergossen. Augenblicklich färbte sich dabei das schwach rötliche Pulver weiß, ohne daß eine Lösung des Phenolats vorangegangen wäre. Die Umsetzung des Phenolats mit Eisessig unter Bildung von Aluminiumazetat und Essigsäurephenylester trat also sehr leicht ein. Das erhaltene schneeweiße Produkt war jedoch wiederum in heißem und in kaltem Wasser

unlöslich, was darauf zurückzuführen ist, daß die Hydrolyse durch das Reaktionswasser des Azetats eintritt.

Wir waren also gezwungen, auch die direkte Umsetzung mit Essigsäureanhydrid durchzuführen. Die Bildung des in Essigsäureanhydrid unlöslichen Aluminiumazetats trat noch leichter ein: Neben der Entfärbung des Pulvers war sie erkennbar am auftretenden Geruch von Essigsäurephenylester. Das erhaltene Produkt war, wie wir erwarteten, in heißem wie in kaltem Wasser leicht und klar löslich. Die Reaktion verläuft fast quantitativ.

4. Aluminiumazetat durch Umsetzung von Aluminiumsalzen mit Azetaten in absolut alkoholischer Lösung

Um die lästige Herstellung der Ausgangsprodukte und das Auftreten großer Mengen unerwünschter Nebenprodukte zu vermeiden, versuchten wir einen prinzipiell anderen Weg einzuschlagen, dem folgender Gedankengang zugrunde liegt.

Aluminiumazetat ist in Alkohol praktisch unlöslich. Stellt schon die direkte Fällung des Aluminiumazetats in diesem Lösungsmittel eine Verbesserung dar, so erblickten wir doch erst in der Ausgestaltung des Herstellungsganges zu einem kontinuierlichen Kreisprozeß die endgültige Lösung der Aufgabe. Bei Berücksichtigung dieser Postulate war die zur Verfügung stehende Auswahl an Azetaten und Aluminiumsalzen nicht mehr allzugroß. Zunächst versuchten wir den oben angedeuteten Kreisprozeß zu schließen, indem wir uns von folgendem Gedankengang leiten ließen: Aluminiumchlorid und Lithiumazetat sind beide alkohollöslich. Bei der Umsetzung

$$AlCl_3 + 3\ CH_3COOLi = (CH_3COO)_3Al + LiCl$$

fällt Aluminiumazetat aus, während Lithiumchlorid in Alkohol gelöst bleibt. Nach dem Abfiltrieren wird die alkoholische Lösung von Lithiumchlorid mit Natriumazetat, das ebenfalls in Alkohol löslich ist, behandelt.. Dabei muß nach der Gleichung:

$$LiCl + CH_3COO\ Na = NaCl + CH_3COO\ Li$$

das in Alokohol unlösliche Natriumchlorid ausfallen, während Lithiumazetat in Lösung bleibt. Nach der Filtration kann das Filtrat von neuem mit Aluminiumchlorid umgesetzt werden.

Als einziges Nebenprodukt wäre auf diesem Wege Natriumchlorid aufgetreten, während das verhältnismäßig kostspielige Lithium, von unvermeidlichen Verlusten abgesehen, stets dem Prozeß erhalten geblieben wäre.

Bei der praktischen Durchführung des Gedankenganges blieb jedoch trotz tagelangem Kochen am Rückflußkühler die erwartete Fällung von Aluminiumazetat aus. Schon bei der Lösung von wasserfreiem Aluminiumchlorid in absol. Alkohol trat eine außerordentlich starke Erwärmung des Lösungsmittels auf. Wir erklären uns dieses Verhalten dadurch, daß beim Lösen von Aluminiumchlorid ein Komplex entsteht, der ein Angreifen des eigentlichen Moleküls verhindert. Versuche mit wasserfreiem Aluminiumbromid führten zu demselben negativen Ergebnis.

Erfolgreich dagegen waren die mit Aluminiumnitrat durchgeführten

Umsetzungen. Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

Aequivalente Mengen von Aluminiumnitrat und Lithiumazetat wurden in absol. Alkohol gelöst, die filtrierten klaren Lösungen zusammengegeben und am Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, in üblicher Weise gewaschen, gereinigt und getrocknet wurde. Das beiseite gestellte Filtrat zeigte nach drei Wochen einen weiteren kristallinen weißen Niederschlag, der ebenfalls aus Aluminiumazetat bestand. Diese Tatsache veranlaßte uns, die Umsetzung in der Kälte durchzuführen. Gesättigte alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen Aluminiumnitrat und Lithiumazetat wurden in der Kälte längere Zeit geschüttelt. Dabei fiel zwar Aluminiumazetat aus, die Reaktion war jedoch keineswegs quantitativ. Bei der beschränkten Löslichkeit von Aluminiumnitrat und Lithiumazetat in absol. Alkohol versuchten wir nochmals zur Verkleinerung des Reaktionsvolumens mit verdünntem Alkohol zu arbeiten (70%, 80%, 90%ig). Das sofortige Auftreten unlöslicher Azetate bewies uns von neuem den störenden Einfluß auch nur geringer Wassermengen und die Richtigkeit unserer Anschauungen, daß es notwendig ist, in absolut wasserfreiem Medium zu arbeiten. Das bei der Umsetzung außerdem entstehende Lithiumnitrat läßt sich durch Zugabe von Natriumacetat leicht wieder in Lithiumazetat zurückführen.

Trotz des kristallinen Charakters und der günstigen Löslichkeitseigenschaften des entstandenen Pulvers machen doch die geringe Umsetzungsgeschwindigkeit und die mangelhafte Ausbeute eine Anwendung im Großen unmöglich. Spuren von Nitrat als Verunreinigung lassen sich dabei nicht vermeiden. Der Nitratnachweis gelingt aber nur noch mit Diphenylamin, nicht mehr mit der Ringprobe.

Als Kuriosum sei zum Schluß noch die Umsetzung von Aluminiumdithionat mit Lithiumazetat angeführt. Wir erhielten bei diesem Versuch ein Produkt, das durch seine außerordentlich große Löslichkeit überraschte. Wie gleich vorweggenommen sei, ergab jedoch die Analyse eine gegenüber den anderen Azetaten abweichende Zusammensetzung. Das Verhältnis Aluminium zu Essigsäure, das immer in den Grenzen von 1 zu 2—3 gefunden wurde, betrug hier 1 zu 0,15. Da wir zunächst an Analysenfehler dachten, wurde die Analyse mehrfach wiederholt, ohne daß ein anderes Ergebnis erhalten wurde. Wir lassen kurz die Darstellungsmethode folgen:

Einige Schwierigkeiten bereitete die Herstellung von Aluminiumdithionat, da das Arbeiten nach den Literaturangaben [27]) nicht zum Erfolg führte. Darnach soll das Aluminiumdithionat beim Umsetzen von Bariumdithionat [28]) mit Aluminiumsulfat entstehen und aus dem Filtrat beim Eindampfen auf dem Wasserbad zur Kristallisation gelangen. Das so erhaltene Produkt erwies sich in Alkohol ganz und in Wasser teilweise unlöslich. Offenbar tritt bei langandauerndem Eindampfen Zersetzung ein. Auch schonendes Eindampfen im Vakuum liefert kein alkohollösliches Produkt. Die Dithionatreaktion war negativ und das Präparat roch stark nach schweflicher Säure.

Schließlich wurde auf dem Wasserbad vorsichtig bis zur Sirupdicke eingedunstet und über konz. Schwefelsäure im Exsikkator unter ständigem Vakuum aufbewahrt. Nach mehreren Wochen wurden Kristalle erhalten, die sich bei näherer Untersuchung als reines Aluminiumdithionat erwiesen.

Beim mehrtägigen Kochen einer Mischung alkoholischer Lithiumazetat- und alkoholischer Aluminiumdithionatlösung trat nun der obenge-

nannte Niederschlag auf. Um sicherzugehen, daß wir das erwartete Azetat in reinem Zustand vor uns hatten, wurde folgende Prüfung ausgeführt. Mittels einer Lösung dieses Salzes wurde versucht eine Kaliumpermanganatlösung zu entfärben. Auch die Reaktion auf Sulfat war negativ. Somit war das Fehlen anderer Ionen neben Azetat erwiesen. Wir hatten also tatsächlich reines Aluminiumazetat und wie die ausgeführte Analyse (siehe Tabelle 2, S. 30/31) ergab, ein Salz von der Zusammensetzung 1 Teil Aluminium zu 0,15 Teile Essigsäure in der Hand.

IV. Ermittlung der chemischen Konstitution der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Aluminiumazetate

Die nach den geschilderten Methoden gewonnenen Azetate wurden einer genaueren Untersuchung, besonders im Hinblick auf ihre chemische Konstitution unterworfen. Galt es doch neben dem Problem der Herstellung fester Azetate noch die Aufgabe zu lösen, einen Einblick in die Konstitution der Verbindungen zu erhalten. Bei der Auswahl der für die Untersuchung in Betracht kommenden Präparate griffen wir zunächst zu den einwandfrei kristallinen Pulvern. Ohne an dieser Stelle das Kristallgefüge näher zu diskutieren, verweisen wir auf die Mikroaufnahmen, die in den Tabellen 3–8, Seite 33–38 aufgeführt und erläutert sind. Bei den Pulvern Nr. 3, 5, 7 und 8, Tabelle 2, S. 30/31, ist die Kristallform ausgeprägt und leicht erkennlich. Die anderen Präparate ließen im Mikroskop keine Kristallstruktur erkennen und schieden deshalb zunächst für die Untersuchung aus.

Des weiteren spielt die Wasserlöslichkeit eine große Rolle. Der Liquor des D. A. B. 6 stellt eine 7,5%ige Lösung von Aluminiumazetat in Wasser dar. Wir mußten deshalb von unseren Pulvern zumindesten die gleiche Löslichkeit verlangen, sodaß sich die Zahl der für unsere Zwecke brauchbaren Pulver nochmals verminderte.

Nicht entsprechend waren, wie schon des öfteren dargelegt wurde, die Azetate, bei deren Bildung Wasser entsteht. Das war der Fall bei allen Umsetzungen mit Essigsäure an Stelle von Essigsäureanhydrid. Die einzige Ausnahme bildete das Aluminiumtriäthyl, das mit Eisessig ohne Wasserbildung reagiert. Es wurde ja schon oft gezeigt, daß die Gegenwart von Wasser infolge hydrolytischer Vorgänge sofort zu unlöslichen Produkten führt. Einen schlagenden Beweis dafür liefert die folgende Tabelle:

Hergestellte Aluminiumazetate		Verhältnis Al : CH_3COOH	
Aluminiumphenolat	umgesetzt m. Essigsäure	1 : 1,9	(Zu wenig Essigsäure, durch Hydrolyse unlöslich)
Aluminiumäthylat	„ „ „	1 : 2,2	(dto.)
Aluminiumphenolat	„ „ Essigsäureanhydrid	1 : 2,6	(löslich)
Aluminiumäthylat	„ „ Essigsäureanhydrid	1 : 2,7	„

Aus der Tabelle geht auch hervor, daß die Azetate, die durch Umsetzen mit Essigsäureanhydrid hergestellt wurden, annähernd das gleiche Verhältnis Aluminium zu Essigsäure aufweisen. Eine größere Streuung bekamen wir bei der Umsetzung mit Essigsäure. Die einzelnen Reaktionen mit ihrer unterschiedlichen Wasserbildung liefern naturgemäß verschieden stark hydratisierte Produkte. Hydrolyse verschiebt das Verhältnis Aluminium zu Essigsäure. Tatsächlich kann man aus der Tabelle leicht entnehmen, daß bei all den Produkten, die nicht unter völligem Wasserausschluß entstanden waren, der Aluminiumgehalt größer war.

Wäre Aluminiumazetat ein einfach zusammengesetztes Salz, so hätten wir überall da, wo Wassergegenwart praktisch ausgeschlossen ist, Aluminiumazetate von der Zusammensetzung 1 Teil Aluminium zu 3 Teilen Essigsäure erhalten müssen. Das war nicht der Fall. Wir erhielten drei prinzipiell verschiedene Produkte. Das eine hergestellt aus Aluminiumtriäthyl und Eisessig hatte die Zusammensetzung Aluminium zu Essigsäure -- 1 : 3 und darüber, das zweite, gewonnen aus Aluminiumäthylat bzw. Aluminiumphenolat mit Essigsäureanhydrid, die Zusammensetzung 1 : 2,6 bzw. 1 : 2,7, die dritte Gruppe, die durch direkte Umsetzung in alkoholischer Lösung entsteht, weist das Verhältnis 1 : 2,27 auf.

Derart große Abweichungen von der Zusammensetzung eines $^3/_3$-Azetates können nicht auf analytische Fehler oder auf durch die Darstellung bedingte Verunreinigungen zurückgeführt werden. Es müssen vielmehr andere tiefergehende Ursachen dafür verantwortlich gemacht werden.

Wir erklären diese Diskrepanzen durch die Annahme der Bildung komplexer Salze bestimmter Konstition. Im folgenden wird versucht, Kriterien zur Stütze unserer Anschauung herbeizuholen, wobei zunächst an Hand chemischer Analogiefälle erläutert werden soll, warum uns ein bestimmter komplexer Typus vor Augen schwebte. Trotz ihrer verschiedenen Stellung im periodischen System weisen die drei 3-wertigen Metalle Eisen, Aluminium und Chrom große Aehnlichkeiten in ihrem chemischen Verhalten auf. Wir weisen nur auf die Isomorphie der Alaune, der Spinelle und ähnlicher Verbindungen hin. Besonders charakteristisch sind die Azetate, die allerdings bisher nur beim Eisen und Chrom näher untersucht worden sind. Es existieren drei komplexe Chromazetate, die folgendermaßen formuliert werden können:

1. $[Cr_3Ac_6]Ac_3$ 2. $[Cr_3Ac_6OH]Ac_2$ 3. $[Cr_3Ac_6OH_2]Ac$

Analoge Verbindungen existieren beim dreiwertigen Eisen, wenn auch die Beständigkeit dieser Komplexe eine bedeutend geringere ist. Es lassen sich sogar in den Kernen die Chromatome partiell durch Eisenatome ersetzen, d. h. es existiert ein stetiger Uebergang von:

$[Cr_3Ac_6]'''$ $[Cr_2FeAc_6]'''$ und $[CrFe_2Ac_6]'''$ $[Fe_3Ac_6]'''$

Ihren praktischen Niederschlag findet diese theoretische Erkenntnis in der Tatsache, daß die quantitative analytische Trennung der 2- von den 3-wertigen Metallen nach der Azetat-Methode in Gegenwart größerer Chrommengen nicht mehr durchführbar ist.

Wegen der sonstigen ähnlichen Eigenschaften des Aluminiums mit Eisen und Chrom wird man einen gleichgebauten Komplex auch bei den Aluminiumsalzen erwarten müssen. Trotz eifrigen Suchens ist es aber bisher noch niemals gelungen, die erwarteten Verbindungen nachzuweisen oder gar zu isolieren. Der Grund hierfür ist leicht zu finden.

Das komplexe Chromazetat stellt eine verhältnismäßig beständige Verbindung dar. Selbst bei langem Kochen gelingt es nicht, Chromhydroxyd durch Hydrolyse zur Ausfällung zu bringen. Ganz anders das Ferriazetat. Schon beim Verdünnen und mäßigen Erwärmen fällt Eisenhydroxyd aus. Ausgeprägt sind kolloide Eigenschaften und nicht selten tritt sogar Gelatinieren ein. Kurz, das Verhalten des komplexen Eisenazetates nähert sich in vielen Beziehungen den Eigenschaften des Aluminiumazetats (Essigsaure-Tonerdelösung).

Die stärkste Base, das Chromoxyd, liefert den beständigsten Komplex, das schwächer basische Eisen dagegen eine mehr oder weniger unbeständige Verbindung. Man wird also für das Aluminium, sofern ein ähnliches Salz existiert, eine noch größere Unbeständigkeit erwarten müssen. Es ist mithin zu vermuten, daß man das lang gesuchte komplexe Aluminiumazetat nur unter Innehaltung besonderer Bedingungen erhalten wird. Vor allem wird es kaum gelingen, die Verbindung in wässeriger Lösung isolieren zu können. Auf Grund unserer Darstellungsmethoden ist die Möglichkeit vorhanden, daß wir dieses Azetat in den Händen hatten. Ein Beweis für eine bestimmte Konstitution des komplexen Azetates ist schwer zu erbringen. Wir sind jedoch in der Lage, verschiedene Kriterien anzuführen, die eine analoge Zusammensetzung des Aluminiumazetates zu derjenigen von Chrom- und Eisenazetat sehr wahrscheinlich machen.

Zunächst berechneten wir das Verhältnis Metall : Säure, das den drei möglichen Komplexen zugrundeliegt. Man gelangt beim Triazetat zum Verhältnis Aluminium : Essigsäure = 1 : 3, beim Diazetat 1 : 2,67 und beim Monoazetat zum Verhältnis 1 : 2,32. Vergleicht man damit unsere analytischen Ergebnisse, so findet man eine weitgehende Uebereinstimmung der Analysenwerte mit der Zusammensetzung der vermuteten Komplexe. Die von uns erzielten Analysenwerte seien kurz wiederholt und in der folgenden Tabelle den theoretisch berechneten Werten gegenübergestellt.

Aluminiumazetat	gefundene Werte	theoretische Werte
Monoazetat	1 : 2,27	1 : 2,32
Diazetat	1 : 2,6 1 : 2,7	1 : 2,67
Triazetat	1 : 3,25	1 : 3

Diese sprunghafte Aenderung in der Zusammensetzung der von uns hergestellten Salze dürfte kaum eine plausiblere Annahme als die oben formulierte zulassen.

Es ist uns leider nicht möglich gewesen, durch Bestimmung des Molekulargewichts einen direkten Beweis für die angenommene Struktur zu liefern, da wir kein Lösungsmittel für das Azetat finden konnten. Es wurde versucht, durch Umsetzung mit komplexen Säuren die Verbindung als unlösliches Salz zur Ausfällung zu bringen. Aus dem Mengenverhältnis der beiden Säuren und des Metalls wäre es möglich gewesen, direkte Aussagen über die Zusammensetzung der Verbindung zu machen. Bei den angenommenen Komplexen ließen sich im Falle des Triazetates nur drei der im ganzen 9 vorhandenen Essigsäurereste durch eine andere Säure ersetzen. Die restlichen 6 sind demnach komplex gebunden. Ein Verhältnis Metall : Essigsäure : komplexe Säure =

1 : 2 : 1, hätte einen direkten Beweis geliefert. Trotz eifrigen Suchens gelang es aber nicht, das gesuchte unlösliche Salz zu finden. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Einen strengeren Beweis für die komplexe Natur des hergestellten Azetates stellt die Bestimmung der Ueberführungszahl dar. Bekanntlich muß die Summe aus den Ueberführungszahlen von Anion und Kation die Zahl 1 ergeben. Abweichungen davon können verschiedene Ursachen haben, in unserem Falle aber nur durch die komplexen Eigenschaften des zu untersuchenden Salzes erklärt werden. Ausführliche Untersuchungen der essigsauren Tonerdelösung, die von R. Vogel[29]) im hiesigen Institut ausgeführt wurden, haben hinsichtlich des D.A.B.6-Präparates ebenfalls auf dem Wege der Bestimmung der Ueberführungszahlen den komplexen Charakter des Salzes einwandfrei bewiesen. Bemerkenswert ist nun, daß unsere festen Azetate das gleiche Verhalten zeigen. Wir haben damit neben der augenfälligen Zusammensetzung ein weiteres Kriterium für die komplexe Natur des Azetates erhalten.

Da wir stets angenommen haben, die wässerige Lösung unserer festen Azetate sei identisch mit einer nach den Vorschriften des D.A.B.6 hergestellten essigsauren Tonerdelösung, verglichen wir in einer Reihe von Untersuchungen die Eigenschaften beider Flüssigkeiten miteinander. Zunächst mußte zur Angleichung an die Vorschriften des D.A.B.6 die Zusammensetzung unserer Präparate auf das Verhältnis 1 Teil Aluminium zu 2 Teilen Essigsäure gebracht werden. Wir beschritten hierzu zwei Wege zur Herabsetzung des zu großen Essigsäuregehaltes. Zunächst wurde Aether bis zur Sättigung mit Wasser geschüttelt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde zum Auswaschen der Azetate verwendet. Da sich Essigsäure in jedem Verhältnis mit Aether mischt und eine Wassermenge zugegen war, die gerade ausreichend erschien, eine geringe Hydrolyse zu bewirken, war es möglich, von einem $^3/_3$-Azetat zu einem $^2/_3$-Azetat zu gelangen. Das Verhältnis Aluminium : Essigsäure konnte von 1 : 3 herabgedrückt werden über 1 : 2 bis zu dem Verhältnis 1 : 1,8. Bemerkenswerterweise wird die Löslichkeit des Azetates durch den Essigsäureentzug nur unmerklich beeinflußt. Es war ein glücklicher Umstand, daß der Aether gerade soviel Wasser aufnehmen konnte, als zum Entzug der Essigsäure notwendig war, ohne die Präparate durch zu weitgehende Hydrolyse unlöslich zu machen. In Aether konnten wir nach einer von Feigel[30]) angegebenen Tüpfelmethode leicht die Essigsäure nachweisen.

Ein noch einfacheres Verfahren zur Entfernung überschüssiger Essigsäuremengen stellte das kurze Erwärmen der Salze auf 50° dar. Bei den folgenden Gegenüberstellungen mit dem Liquor Aluminii acetici D.A.B.6 bedienten wir uns stets dieser einfachen und sicheren Methode.

Zunächst sollen die Ergebnisse unserer Messungen über die Oberflächenspannung wässeriger Azetatlösungen folgen. Die Bestimmungen wurden zwecks Ermittlung des Hydrolysengrades ausgeführt. Das Prinzip der Methode läßt sich mit wenigen Worten folgendermaßen beschreiben:

Es gibt kapillaraktive und kapillarinaktive Stoffe. Die ersteren erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers beträchtlich. Zu ihnen gehören vor allem die organischen Fettsäuren (Seifenwirkung), in unserem Falle die Essigsäure. Die anderen, kapillarinaktiven Stoffe erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers um einen so geringen Betrag, daß man ihn vernachlässigen kann. Wichtig ist, daß nur freie Essig-

säure, niemals aber das Azetat-Ion die Oberflächenspannung des Wassers beeinflussen kann. Man hat also in der Bestimmung der Oberflächenspannung ein einfaches und bequemes Mittel in der Hand, um die Konzentration der freien Essigsäure in Aluminiumazetatlösung zu bestimmen, ohne daß man irgendwie störend in das Hydrolysengleichgewicht Aluminium zu Essigsäure einzugreifen braucht. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß man nach der Methode der Bestimmung der Oberflächendepression nur die undissoziierte freie Essigsäure bestimmen kann. Infolge der stetigen Anwesenheit von Azetat-Ion ist jedoch die Dissoziation der hydrolytisch gebildeten Essigsäure so stark zurückgedrängt worden, daß man den dissoziierten Anteil neben der freien Essigsäure vernachlässigen kann.

Wir lassen nun in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der Oberflächenspannungen sowie der dazugehörigen Hydrolysengrade für das offizinelle Arzneibuch-Präparat einerseits und für eine gleichkonzentrierte wässerige Lösung des über das Aluminiumtriäthyl hergestellten Azetates andererseits folgen.

Bei der Beurteilung der Tabelle ist zu beachten, daß man im Bereich geringer Konzentrationen nach dieser Methode mit großen Streuungen zu rechnen hat. Trotzdem ist die bedeutende Vergrößerung des Hydrolysengrades unseres Präparates gegenüber dem des Arzneibuch-Präparates augenscheinlich.

I. D.A.B.6-Präparat.

Konzentration g/100,0 Wasser	Gesamtazetat g	Oberflächenspannung Dyn/cm	Mol Essigsäure	Grenzen der **Hydrolysengrade** (%) bei der Annahme eines Messfehlers von ± 0,3 Dyn/cm
2,0	0,22	71,7	0,06	18,2 — 29,6
4,0	0,46	69,6	0,16	30,4 — 39,1
8,0	0,91	66,2	0,38	38,4 — 45,0

II. Aluminiumazetat.

2,0	0,22	70,6	0,11	41,7 — 54,5
4,0	0,46	68,5	0,23	45,7 — 53,4
8,0	0,91	64,3	0,53	55,0 — 60,4

Von C. Rohmann wurde auf der 94. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Dresden 1936 in einer Diskussionsbemerkung die Ansicht vertreten, eine essigsaure Tonerdelösung, die völlig frei von Fremdelektrolyten sei, könne nicht haltbar sein, müsse vielmehr über kurz oder lang zum Gelatinieren kommen. Unser über das Aluminiumtriäthyl hergestelltes Präparat genügt jedoch hinsichtlich seiner Reinheit auch den strengsten Anforderungen. Entgegen der Ansicht von C. Rohmann zeigt sich, daß eine mit diesem Präparat hergestellte wässerige Lösung große Haltbarkeit aufweist und beim Aufbewahren über Monate hinaus im wesentlichen klar bleibt.

Allerdings beweist der stärkere Hydrolysengrad (siehe obige Tabelle),

daß ein geringer Einfluß von Fremdelektrolyten auf die Haltbarkeit vorhanden ist. Auch die schwache Opalescenz, die eine Lösung des elektrolytfreien Aluminiumazetats aufweist, mag so erklärt werden.

Die Oberflächenspannungsmessungen wurden nach der Methode des maximalen Blasendrucks [31]) bestimmt.

Wie schon erwähnt, bestimmten wir im Anschluß an die Arbeiten R. Vogels von unseren Azetaten die Ueberführungszahlen des Anions und des Kations, deren genauere Beschreibung und Diskussion wir jetzt folgen lassen.

Auf Seite 19 wurde erläutert, daß im normalen Falle die Summe der Ueberführungszahlen von Anion und Kation 1 ergeben muß. Es sei nun erklärt, wie sich die experimentell gefundene Abweichung von dieser Zahl 1 mit der Annahme eines komplexen Charakters vereinbaren läßt. Es ist einleuchtend, daß bei der Wanderung des komplexen Essigsäure enthaltenden Kations, an der Kathode eine Ueberlagerung stattfindet. Mit anderen Worten beim $^3/_3$-Azetat beteiligt sich an der Ueberführungszahl des Anions lediglich das zur positiven Elektrode gehende Azetat-Ion. Beim komplexen Salz wird die Konzentrationsabnahme des Anions durch die stetige Zufuhr aus dem komplexen Kation vermindert. Die Summe der Ueberführungszahlen kann also niemals ohne Berücksichtigung der beiden gleichzeitig ablaufenden Vorgänge die Zahl 1 ergeben. Es ist wichtig, daß man sich ganz spezielle und eindeutige Vorstellungen von der komplexen Natur macht, will man auf die von der Theorie geforderte Summe 1 gelangen. Da das Aluminiumazetat infolge hydrolytischer Vorgänge neben den Komplexen noch einfache Ione enthalten dürfte, kann man Schlußfolgerungen nur durch Vergleiche ziehen. Wir verweisen hier auf die Untersuchungen von R. Vogel [32]), der die Ueberführungszahlen des beständigen Trichromihexaazetates und des weniger beständigen Triferrihexaazetates bestimmt hat.

Zunächst folgt eine knappe Beschreibung der Versuchanordnung: 2 Glasgefäße, die durch einen Druckschlauch miteinander verbunden waren, dienten zur Aufnahme der Flüssigkeit. Als Anode wurde ein Platinblech, als Kathode Quecksilber verwendet, das sich in einem trichterförmig erweiterten Glasrohr befand. Kathoden- und Anodenraum wurden mit zwei Gummistopfen verschlossen. Die durchgegangene Elektrizitätsmenge wurde mittels eines Jodtitrationscoulombmeters gemessen, das mit zufriedenstellender Genauigkeit arbeitete. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 18° durchgeführt. Die angelegte Spannung betrug 60 Volt, die Stromstärke 0,012 Amp. Dauer der Elektrolyse 4—5 Stunden, entsprechend einem runden Verbrauch von 250 Coulomb. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde mittels eines Quetschhahnes der mittlere Teil des Elektrolysengefäßes abgeklemmt und Anoden- wie Kathodenraum gewogen und analysiert. Dabei mußten selbstverständlich Dichteänderungen des Elektrolyten während des Stromdurchganges berücksichtigt werden. Die Ueberführungszahlen berechneten sich nach der Formel:

$$\text{Ueberführungszahl des Anions} = \frac{96500 \text{ Coul.} \times \text{Konzentrationsabnahme des Anions im Kathodenraum.}}{\textit{durchgegangene Elektrizitätsmenge.}}$$

Die gefundenen Werte unseres Azetats sind in Tabelle 1, S. 30/31, mit denen des Liquor Aluminii acetici D.A.B.6 [33]) verglichen. Der Anteil des Aluminiumions beim Stromtransport ist bei dem Azetat gegenüber dem Arzneibuch-Präparat gesunken und bei der Essigsäure gestiegen. Diese

Differenz wird besonders bei den größeren Verdünnungen augenscheinlich. So wurde im offizinellen Liquor bei der 5fachen Verdünnung der Wert der Ueberführungszahl des Anions zu 0,220 gefunden, gegenüber einem Wert von 0,367 bei unserem Präparat. Diese Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit den Resultaten, die wir bei der Bestimmung der Oberflächenspannung erhielten. Auch hier konnten wir eine stärkere hydrolytische Spaltung feststellen. Es sei auf die Tabelle Seite 20 verwiesen.

Zunahme der Ueberführungszahl des Anions verbunden mit einer gleichzeitigen Abnahme der Ueberführungszahl des Kations kann auf hydrolytische Erscheinungen zurückgeführt werden. Wir vermuten, wie schon öfter angeführt, die Existenz eines komplexen Salzes von der Formel:

$$[Al_3\ Ac_6(OH)_2]\ Ac$$

Das komplexe Kation ist einwertig und besitzt ein großes Volumen. Der geringen Ladung entsprechen 6 Essigsäuremoleküle und 3 Aluminiumatome. Ein derart großes und schwach aufgeladenes Aggregat kann im elektrischen Feld nicht schnell wandern.

Essigsäure ist im Aluminiumazetat prinzipiell in zwei verschiedenen Arten gebunden. Der eine Teil sitzt im positiv geladenen Komplex und wandert deshalb im elektrischen Feld zur Kathode, der andere Teil ist ionogen gebunden und wandert als negatives Ion zur Anode. Selbst wenn man annimmt, das Essigsäureion wandert 6mal so schnell wie der Komplex, so würden Konzentrationsverschiebungen, die die Grundlage für die Ueberführungszahl darstellen, immer noch vom entgegengesetzt wandernden Komplex kompensiert. Mit anderen Worten: Wandern 6 Essigsäureionen von der Kathode weg, so bringt ein einziges komplexes Ion wieder 6 Essigsäuremoleküle dorthin. Diese Ueberlagerung zweier Vorgänge führt zu völlig anormalen Ueberführungszahlen. Umgekehrt kann man aus diesem abweichenden Verhalten Rückschlüsse auf das Molekül ziehen.

Ein geringer Zerfall des komplexen Ions muß die Ueberführungszahlen grundlegend ändern. Die Essigsäure wird jetzt den größten Teil des Stromtransports übernehmen, kann doch das komplexe Ion gemäß seiner kleineren Konzentration nur noch in geringerem Maße störend eingreifen. Steigt die Größe der Ueberführungszahl des Anions, so muß automatisch die des Kations sinken. Daneben treten noch Ladungsverschiebungen auf. Das komplexe Ion ist einwertig, d. h. das Aequivalentgewicht, bezogen auf Aluminium, ist das Dreifache seines Atomgewichts. Das Aluminium dagegen ist dreiwertig und sein Aequivalentgewicht ist nur ein Drittel seines Atomgewichts. Es tritt also bei der Hydrolyse ein starker Abfall des für die Ueberführungszahl allein maßgebenden Aequivalentgewichts ein. Die Ueberführungszahl des Aluminiums muß sinken, die der Essigsäure steigen.

Folgende Schlüsse können aus der Tabelle gezogen werden. Das Abweichen der Summe der Ueberführungszahlen von 1 beweist den komplexen Charakter des Salzes. Die Veränderung der Ueberführungszahlen liefert bei unserem Präparat einen größeren Hydrolysengrad als beim offizinellen Liquor. Die Annäherung der Summe aus den Ueberführungszahlen des Anions und Kations an die Zahl 1 ergibt den Zerfall des Komplexes, der in fünffacher Verdünnung praktisch schon vollständig geworden ist. Exaktere und weiterführende Ausdeutungen der Ueberführungszahlen finden sich in einer Untersuchung von R. Vogel, die demnächst als Dissertation vorgelegt werden wird.

Angesichts der Tatsache, daß es uns gelungen war, wasserlösliche Aluminiumazetate mit ausgesprochener Kristallform herzustellen, lag es nahe, zu versuchen, Form und Aufbau der Kristalle zu studieren. Zunächst verweisen wir auf die Mikroaufnahmen, die sich in den Tabellen 3–8, S. 33–38, finden. Abgesehen von den rein amorphen Präparaten erkennt man, daß die Kristallformen der übrigen Verbindungen, gleichgültig wie ihre Zusammensetzung bzw. das Verhältnis Aluminium zu Essigsäure ist, übereinstimmen. Dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Professor Dr. Christa (Mineralogisches Institut Erlangen) sind wir in der Lage, einige genauere Angaben über das Kristallsystem zu machen.

Die langen prismatischen Säulchen gehören vermutlich dem hexagonalen System an. Ihre im rechten Winkel abgestuften Endflächen haben die Indices ool. Im übrigen sind die Kristalle sehr flächenarm. Der optische Charakter der Hauptzone ist positiv. Die Kristalle sind doppelbrechend und zeigen im polarisierten Licht gerade Auslöschungen. Die beiden Strahlen haben einen Gangunterschied von $> = 270 \mu\mu$. Die Doppelbrechung beträgt $\Delta = 0{,}025$. Die mittlere Lichtbrechung ist etwas geringer als die des Aethylentetrabromids und liegt in den Grenzen von 1,5 bis 1,6.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß die von A. Werner beschriebenen Trichromi- und Triferrihexaazetate als eben dieselben langprismatischen dünnen und hexagonalen Säulchen beschrieben sind.[34]) Die Möglichkeit des Austausches von Eisen und Chrom bedingt Isomorphie der Kristalle (vgl. S. 17), die sich auf Trialuminiumhexaazetate erstrekken muß. Das analoge Aussehen der Kristalle von Eisen-, Chrom- und Aluminiumazetaten gibt einen weiteren Hinweis auf die engen Beziehungen, die zwischen diesen Salzen bestehen.

Es war beabsichtigt, mit Hilfe der Röntgenintereferenzaufnahmen nach der Methode von Debye-Scherrer einen noch tieferen Einblick in die Kristallstruktur der Azetate zu gewinnen. Bei den Aufnahmen[35]) gelangte eine Röntgenröhre mit Kupferanode zur Verwendung, die ein verhältnismäßig linienarmes Röntgenspektrum entsendet. Für Feinstrukturaufnahmen nach dem angegebenen Verfahren ist monochromatisches Licht Voraussetzung. Es wurde deshalb aus dem Röntgenstrahl mit Hilfe eines Nickelfilters ein schmaler Frequenzbereich abgeblendet. Das Präparat selbst wurde während der Aufnahme zur Erzeugung stärkerer Interferenzringe gedreht. Die Kassette hat einen Durchmesser von 57,3 mm, ihre Blende einen solchen von 1 mm. Die Aufnahmen wurden auf einen Sino-Röntgenfilm gemacht, dessen Schwärzungskurve von der Firma bekannt gegeben wird. Die an die Röhre angelegte Spannung betrug 37 Kilo-Volt mit einem Anodenstrom von 10 m Amp. (weiche Röntgenstrahlen). Jeder Film wurde 30 Minuten belichtet. Bei einer Probeaufnahme fand eine Kobaltkathode, verbunden mit einem Eisenfilter, Anwendung.

Eine Zusammenstellung der Feinstrukturaufnahmen findet sich in den Tabellen 3—8 (S. 33—38). Zunächst erkennt man, daß die in Tabelle 8 aufgeführten drei Präparate nicht die geringsten Interferenzringe aufweisen. Aufnahme 3, Tabelle 8 zeigt das Rötgenbild eines von der Firma Krause-Medico unter dem Namen Essigsaure Tonerdedispert in den Handel gebrachten Präparates. Wegen seines amorphen Charakters war es für eine nähere Untersuchung ungeeignet. Das gleiche gilt für die Aufnahme 2, Tabelle 8, die von dem auf S. 12 beschriebenen Azetat gemacht wurde.

Die ersten Andeutungen von Interferenzerscheinungen findet man bei Aufnahme Nr. 1 (Tabelle 6). Die Mikrophotographie dieses Präparates läßt noch keine Kristallform erkennen. Die Andeutung im Röntgendiagramm ist nur schwach ausgeprägt. Der kaum noch bemerkbare kristalline Charakter des Präparates ist auf seine Darstellung zurückzuführen. Bei der Umsetzung von Aluminiumtriäthyl mit wasserfreier Essigsäure in absolutem Aether ist die Salzbildung so spontan eingetreten, daß es zur Ausbildung regelrechter Kristalle nicht mehr kommen konnte. Auf S. 25 wird gezeigt werden, welche Zusammenhänge zwischen dem amorphen Charakter des Präparates und seinem Unvermögen, als Tablette zu zerfallen, bestehen.

Entfernt man von diesem Präparat einen Teil der Essigsäure, um auf das vom D.A.B.6 geforderte Verhältnis Aluminium : Essigsäure = 1 : 2 zu gelangen, so geht die nur angedeutete Kristallstruktur völlig verloren. (Aufnahme 1, Tabelle 8).

Die Mittelstellung der Aufnahme 1 (Tabelle 6) leitet zu Beugungsbildern über, die den Aufnahmen 7 (Tabelle 3) und 3 (Tabelle 4) zukommen. Die Bilder 7 und 3 geben Strukturanordnungen wieder, wie wir sie nach dem typischen von uns erwarteten Komplexen annehmen müssen. Es war unsere Absicht, die von A. Werner beschriebenen Trichromi- und Triferrihexaazetate röntgenspektrographisch zu untersuchen. Ohne auf eine exakte Auswertung der Diagramme, die ja nur in wenigen Fällen möglich ist, eingehen zu müssen, wäre es durch einen blossen Vergleich der Interferenzringe möglich gewesen, die Identität beider Stoffe sicherzustellen. Leider gelang es in Uebereinstimmung mit anderen Autoren[36]) nicht, die gewünschten Azetate in der unbedingt nötigen kristallinen Form herzustellen. Die Röntgendiagramme zeigten homogene Schwärzung und ließen keine Kristallstruktur erkennen. Zur Klärung der noch offenen Frage bleibt es einer späteren Untersuchung vorbehalten, die in der Literatur bereits beschriebenen Eisen- und Chromazetate kristallisiert herzustellen.

Mehr oder wenig abweichend vom gewöhnlichen Typus sind die Bilder No. 8 und 4 (Tabelle 5). Solange aber noch kein größeres Material an festen Azetaten vorliegt, ist eine Deutung nicht möglich.

Eine Auswertung der Röntgendiagramme unter Heranziehung der Schwärzungen soll an anderer Stelle ausgeführt werden.

V. Tablettierungsversuche mit den hergestellten Aluminiumazetaten.

Um den Bedürfnissen der Praxis gerecht zu werden, wurde eine Versuchsreihe angestellt mit dem Ziele, die Tablettierungseigenschaften der hergestellten Azetate zu prüfen. Zwei Forderungen stellt die Praxis: leichte Formenpressung und raschen Zerfall im Wasser. Kein Handelspräparat entspricht zur Zeit beiden Bedingungen. So löst sich beispielsweise „Essigsaure Tonerde-Dispert" verhältnismäßig gut im Wasser, läßt sich aber infolge seiner fettigen Beschaffenheit nur sehr schwer zu Tabletten formen. Andererseits kennt man Präparate, wie das „Curtaform", „Essitol" usw. (s. S. 6), deren Tablettierfähigkeit wohl erwiesen ist; Wasserlöslichkeit und leichter Zerfall sind aber hierbei verloren ge-

gangen. Es tritt eine eigenartige Veränderung der Tablette ein, die man Zementieren nennt.

Es ist nicht immer leicht, die Gründe anzugeben, die für das Zusammenbacken verantwortlich sind. Wir nehmen an, daß es sich zum größten Teil um Salze handelt, die nicht die maximale Menge Kristallwasser enthalten. Einen anschaulichen Vergleich für das Zusammenzementieren der Tablette sehen wir im Verhalten des Gipses. Auch hier hat man bedingt durch das Gipsbrennen ein wenig hydratisiertes Kalziumsulfat vor sich, das beim Einbringen in Wasser seinen vollen Hydratgehalt wieder herzustellen versucht. Die Folge ist eine Verfilzung der Kristallnädelchen, die zu der bekannten Erscheinung des Gipsabbindens führt. Ein derartiges Abbinden dürfte auch das Zementieren der Tabletten herbeiführen. Man müßte also von einem Salz, das tablettiert werden soll, sämtliche möglichen Hydrate kennen. Der einzige Weg, der auf strenger wissenschaftlicher Basis hier zum Ziele geführt hätte, wäre eine genaue Untersuchung unter Zuhilfenahme der Gibbs'schen Phasenregel gewesen. Jede neue Hydratform stellt eine neue Komponente dar, die die Zahl der Freiheiten verändert. Eine derartige Untersuchung hätte wohl allgemeine Aussagen über die Zerfallsfähigkeit von Tabletten machen lassen, wäre aber nur sehr umständlich und zeitraubend durchzuführen gewesen.

Wir begnügten uns daher, nach rein empirischen und allgemein anerkannten Regeln vorzugehen. Betrachtet man sämtliche hergestellten Azetate unter dem Gesichtspunkt ihrer technischen Verwertbarkeit, so scheiden naturgemäß alle Pulver aus, die nur in der Hitze löslich sind. Hält man an der Auffassung, die Zementierung fuße auf einer Verfilzung neugebildeter hydratreicherer Kriställchen, fest, so wird man die besten Tablettierungseigenschaften bei den Präparaten erwarten müssen, die bereits im Mikroskop ausgesprochene Kristallform erkennen lassen. Im Zusammenhang damit zeigt es sich auch sehr bald, daß das über Aluminiumtriäthyl hergestellte Azetat, welches doch sonst hinsichtlich seiner Reinheit und Wasserlöslichkeit allen Bedingungen entsprach, für die Tablettierung nicht geeignet war. Die Tablette schwamm auf dem Wasser, backte zusammen und löste sich nur langsam auf. Das über Aluminiumdithionat hergestellte Aluminiumazetat läßt sich jedoch leicht pressen und zerfällt gut im Wasser. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung entspricht es aber nicht den Anforderungen des D.A.B.6 und kam deshalb für weitere Versuche nicht in Frage.

Am ausführlichsten erstreckten sich unsere Versuche auf das über Aluminiumphenolat hergestellte Azetat, das den hier in Frage kommenden Anforderungen am besten entspricht: Leichte Darstellbarkeit, gute Wasserlöslichkeit und ausgeprägtes Kristallisiervermögen (s. Tabelle 2, S. 30/31).

Wichtig für die Tablettierung ist die vorherige Granulierung des Pulvers. Für die Granulationsversuche dienten Aether, Alkohol, Essigsäureäthylester, Eisessig und Chloroform als Flüssigkeit. Am brauchbarsten erwies sich die Granulation mit Alkohol, die gut in Wasser zerfallende Tabletten lieferte. Es empfiehlt sich, zur Verbesserung der Eigenschaften der Tabletten das Granulat etwas grobkörniger und die Pressung etwas fester durchzuführen.

VII. Zusammenfassung

1. Es wurden Versuche angegeben, die es ermöglichen, feste und teilweise kristallisierte wasserlösliche Aluminiumazetate herzustellen.

2. Die gewonnenen Azetate wurden analytisch untersucht. Das nach den verschiedenen Darstellungsverfahren erzielte Verhältnis Aluminium : Essigsäure = 1 : 3,2, 1 : 2,7, 1 : 2,2 ließ zunächst auf einen nicht ganz einfachen Bau der Moleküle schließen.

3. Bei Annahme eines bestimmten Komplexes, der den von A. Werner beschriebenen Triferri- und Trochromihexaazetate entspricht, berechnete sich das gleiche Verhältnis Aluminium : Essigsäure = 1 : 3, 1 : 2,67, 1 : 2,2 (theoretisch).

4. Es wurde die Kristallform der betreffenden Azetate untersucht und Isomorphie mit den Wernerschen Salzen sehr wahrscheinlich gemacht.

5. Der Hdrolysengrad und sein Gang mit der Konzentration wurde durch Messung der Oberflächenspannung bestimmt. Beim Vergleich unserer Azetatlösungen mit einer Lösung der offizinellen essigsauren Tonerde ergab sich eine stärkere Hydrolyse unseres Präparates.

6. Von einer Aluminiumazetatlösung wurden die Ueberführungszahlen des Anions und des Kations bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Aus der Abweichung ihrer Summe von der Zahl 1 wurde auf den komplexen Charakter des Salzes geschlossen. Die Annäherung der Summe an die Zahl 1 bei wachsender Verdünnung der Salzlösung ergab zunehmenden und schließlich vollständigen Zerfall des Komplexes.

7. Mikroaufnahmen und Röntgeninterferenzbilder der gewonnenen Azetate ließen erkennen, daß nicht alle hergestellten Azetate kristallinen Charakter zeigen. Die Photogramme sollen als Unterlagen und als Vergleichsobjekte für später herzustellende kristallisierte Trichromi- und Triferrihexaazetate dienen.

8. Es wurden Versuche unternommen, durch Zugabe hochmolekularer Säuren den Komplex als unlösliches Salz zur Ausfällung zu bringen. Der Erfolg war bis jetzt negativ.

9. Mit Rücksicht auf die Bedürfnisse der Praxis wurde ein Teil der hergestellten Azetate zu Tabletten gepreßt, deren Eigenschaften näher untersucht wurden.

Lebenslauf

Ich, Hans Herrmann, wurde als Sohn des jetzigen Postinspektors a. D. Leonhard Herrmann am 24. Oktober 1910 in Karlstadt a. Main geboren.

Nach 4 Klassen Volksschule besuchte ich von 1921 ab das Reform-Realgymnasium zu Nürnberg, an welchem ich im April 1930 die Reifeprüfung bestand. Darnach widmete ich mich dem Apothekerberufe und legte 1932 das pharmazeutische Vorexamen in Ansbach und im Frühjahr 1935 das pharmazeutische Staatsexamen in Erlangen ab. Im Anschluß daran studierte ich Chemie und Lebensmittelchemie weiter, bestand im November 1936 das chemische Verbandsexamen und bin seit dieser Zeit mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

Erklärung der Anmerkungen

1) Arch. d. Pharm. u. Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. *271,* 219 (1933). Vgl. auch „Neue Untersuchungen an der 1/3-basischen Aluminiumazetatlösung", Vortrag auf der diesjährigen Tagung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Hannover. Referat darüber: Pharm. Ztg. *79,* 976 (1934).
2) Auch der kürzlich erschienene Nachtrag zum D.A.B. 6 ändert an dieser Tatsache nichts.
3) Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. *107,* 241—264. (1919)
4) Pharmaz. Ztg. *65,* 502—3. (1920).
5) Apoth.Ztg. *40,* 349—50. (1925)
6) Pharmaz. Ztg. *76,* 1048. (1931)
7) Arch. Sciences biol. Moskau *30,* 83—99. (1930)
8) Journ. Chem. Soc. London 1931, 2831—40, ibidem 1932, 183—96.
9) Arch.Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. *271,* 219—47. (1933) Pharmaz. Ztg. *80,* 493—95. (1935)
10) B. *12,* (1879) 688, 853.
11) Monatshefte *33,* (1912) 242
12) C. (1900) I 585.
13) J. Soc. chem. Ind. *35,* (1916) 88.
14) Lieb. Annal. *59,* (1854) 156.
15) C. r. 47 (1858), 931.
16) Monatshefte *33* (1912) 242.
17) Z. anorg. Ch. *94,* (1931) 199.
18) Ber. *47,* (1914) 2756, Fußnote *1.*
19) R. Dietzel und M. Siegert, Pharm. Ztg. *92,* (1934) 1167. Vgl. auch W. Ziese, Die Reaktionen von Aethylenoxyd mit Lösungen von Erd- und Schwermetallhalogeniden. Ein neuer Weg zur Gewinnung von Solen und reversiblen Gelen von Metalloxydhydraten. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. *66,* 1965 (1933); derselbe, Die Gewinnungen von basischen Erdalkalihalogeniden mittels Aethylenoxyd. Ztschr. f. anorg. Chem. *216,* 196 (1933). Siehe dort auch weitere Literatur.
20) Privatmitteilung (Diss. Erlangen 1938).
21) Die chemische Analyse, Das o-Oxychinolin „Oxin", Verlag Enke, Stuttgart 1935.
22) Chem. Ztg. *39,* 57, 124 (1915).
23) B. *56,* 466 (1923).
24) Siehe A *444,* 232 (1925).

25) C IIa 114 (1906).

26) loc. cit.

27) F. Heeren Pogg.Ann. 7, 180 (1826).

28) Vanino, Handb. d. präparat. Chemie, anorg. Teil, Verl. v. Ferd. Enke, Stuttgart.

29) Noch unveröffentlicht.

30) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktion, Acad. Verlagsgesellsch. m. b. H. Leipzig 1931.

31) Für die Ueberlassung der Apparatur möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. E. Lange meinen besten Dank aussprechen.

32) Noch unveröffentlicht.

33) Die tabellarische Uebersicht der Ueberführungszahlen des Liquor Aluminii acetiti ist einer noch unveröffentlichten Untersuchung von cand. chem. R. Vogel entnommen.

34) R. F. Weinland, E. Gußmann, Z. anorg. Chem. *66*, 167 (1910).

35) Den größten Teil der Aufnahmen verdanken wir der Firma Siemens-Halske Berlin, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

36) B. *41*, 3236 (1908). B. *42*, 3888 (1909).

TAB

Ueber

Konzentration %	Coulomb	reziproke Faraday	Aluminium-Abnahme im Anodenraum Äquival. ltr.	g/ltr.
Aluminiumazetat (hergestellt über Aluminiumphenolat)				
7,50	200	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$4{,}28 \cdot 10^{-3}$	$4{,}76 \cdot 10^{-4}$
3,75	200	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$7{,}70 \cdot 10^{-3}$	$8{,}55 \cdot 10^{-4}$
1,50	200	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$1{,}19 \cdot 10^{-2}$	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$
Essigsaure Tonerdelösung D.a.A.B. 6				
7,50	200	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$4{,}64 \cdot 10^{-3}$	$5{,}16 \cdot 10^{-4}$
3,75	200	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$8{,}40 \cdot 10^{-3}$	$9{,}35 \cdot 10^{-4}$
1,50	200	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	$1{,}28 \cdot 10^{-2}$	$1{,}43 \cdot 10^{-3}$

TAB

Zusammenstellung der wichtigsten Eig

Präparat	Ausgangsprodukte 1	2	Lösungsmittel	Darstellgs.-verfahren	Mikro-Photographie
1	Aluminium-triäthyl	wasserfreie Essigsäure	abs. Aether	vgl. S. 8	keine Kristall
2	Aluminium-äthylat	wasserfreie Essigsäure	Xylol	vgl. S. 11	
3	Aluminium-äthylat	Essigsäure-anhydrid	Xylol	vgl. S. 12	deutlich ausgebildete Kris
4	Aluminium-phenolat	wasserfreie Essigsäure	abs. Alkohol	vgl. S. 13	
5	Aluminium-phenolat	Essigsäure-anhydrid	abs. Alkohol	vgl. S. 13	keine Kristall
6	Aluminium-phenolat	wasserfreie Essigsäure		vgl. S. 13	
7	Aluminium-phenolat	Essigsäure-anhydrid		vgl. S. 13	deutlich ausgebildete Kris
8	Aluminium-nitrat	Lithiumazetat	abs. Alkohol	vgl. S. 14	Mikrokristalli
9	Aluminium-dithionat	Lithiumazetat	abs. Alkohol	vgl. S. 15	keine Kristall

1

gszahlen

Essigsäure-Abnahme im Anodenraum		Überführungszahl		Summe der Überführungszahlen
quival./ltr.	g ltr.	Aluminium	Essigsäure	
1,78 · 10-2	2,97 · 10-4	0,23	0,19	0,42
2,12 · 10-2	3,54 · 10-4	0,41	0,22	0,63
2,53 · 10-2	4,22 · 10-4	0,64	0,37	1,01
2,11 · 10-2	3,52 · 10-4	0,25	0,17	0,42
2,40 · 10-2	3,99 · 10-4	0,45	0,19	0,64
2,68 · 10-2	4,46 · 10-4	0,69	0,22	0,91

2

aften der hergestellten Aluminiumazetate.

öntgenbild	Löslichkeit in Wasser	Zusammensetzung % Al	% CH_3COOH	Verhältnis Al : CH_3COOH	Tablettierungseigenschaften
Interferenz-	sehr leicht	12,05	88,14	1:3,25	läßt sich pressen,
n		12,17	86,94		zerfällt nicht
	völlig un-	14,93	74,98	1:2,24	
	löslich	15,12	74,29		
ich ausgeb.	erst in der	12,65	78,8	1:2,70	
ferenzlinien	Hitze lösl.	12,50	79,1		
ich ausgeb.	völlig un-	15,65	67,0	1:1,90	
ferenzlinien	löslich	15,55	66,8		
Interferenz-	erst in der				
n	Hitze lösl.				
	völlig un-				
	löslich				
ferenzlinien		13,73	78,19	1:2,60	Tabl. zerfällt nach Granul.
anden		13,61	79,16		m. Alkohol sof i. Wasser.
ferenzlinien	löslich	14,14	70,74	1:2,27	Tabl. n. einig. Zeit i. W.
anden		14,06	71,30		löslich.
Interferenz-		80,57	27,0	1:0,15	Tabl. zerf. leicht und ist
n	löslich	80,43	28,1		klar löslich.

Inhalt

Seite

I. Einleitung 4

II. Analytischer Teil 7

1. Bestimmung von Aluminium 7
2. Bestimmung von Essigsäure 7

III. Versuche zur Herstellung fester Aluminiumazetate . . . 8

1. Aluminiumazetat aus Aluminiumtriäthyl und wasserfreier Essigsäure 8
2. Aluminiumazetat über Aluminiumäthylat 11
3. Aluminiumazetat über Aluminiumphenolat 12
4. Aluminiumazetat durch Umsetzung von Aluminiumsalzen mit Azetaten in absolut alkoholischer Lösung 14

IV. Versuche zur Ermittlung der chemischen Konstitution der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten festen Aluminiumazetaten 16

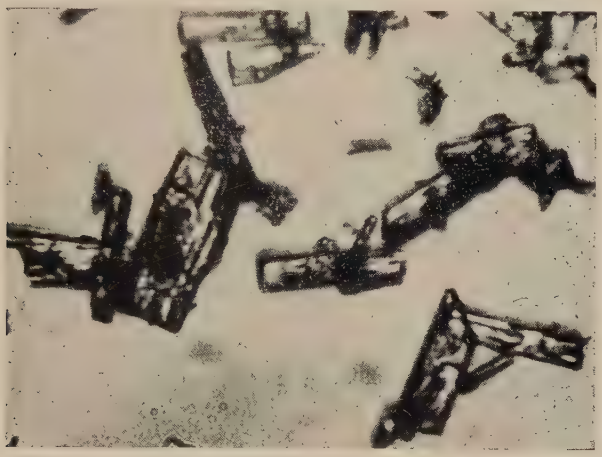
V. Tablettier.-Versuche mit den hergestellten Aluminiumazetaten 24

VI. Zusammenfassung 26

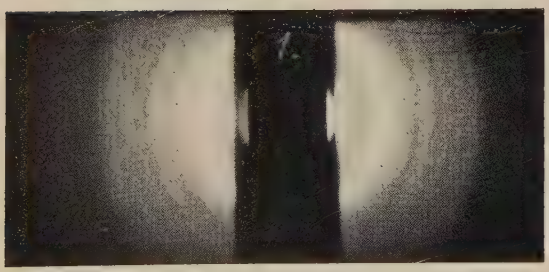
VII. Tabellen und Bildanhang 30

TABELLE 3

Mikrophotographie und Röntgendiagramm des Präparates Nr. 7
(vgl. Uebersichtstabelle 2)



Mikrophotographie

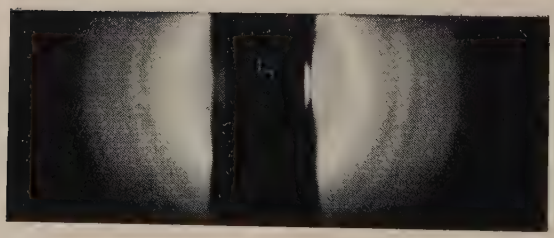


Röntgenbild (Kupferanode, Nickelblende)

TABELLE 4

Mikrophotographie und Röntgenbild des Präparates Nr. 3
(vgl. Uebersichtstabelle 2)

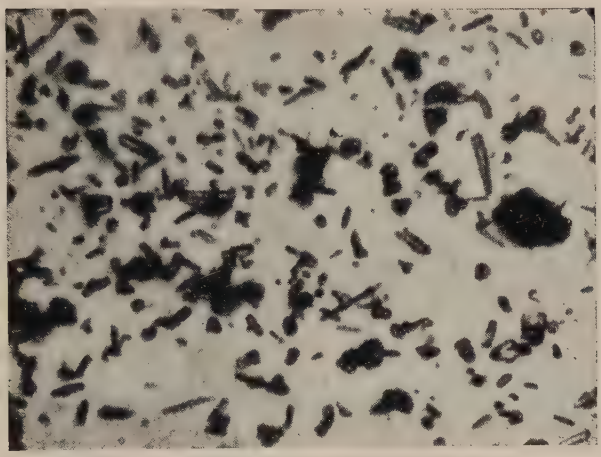
Mikrophotographie



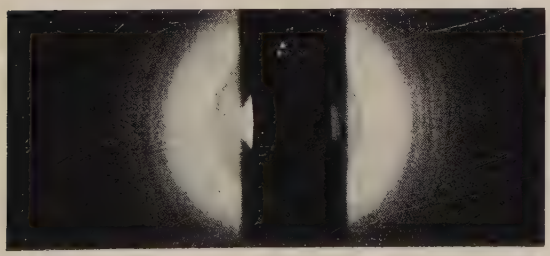
Röntgenbild (Kobaltanode, Eisenblende)

TABELLE 5

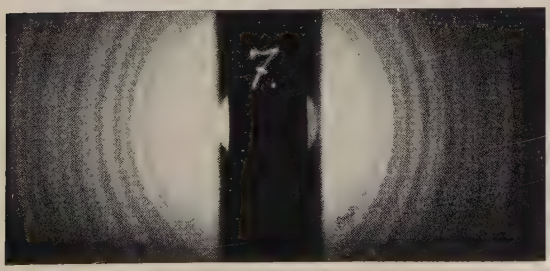
Mikrophotographie und Röntgenbild des Präparates Nr. 8
(vgl. Uebersichtstabelle 2)



Mikrophotographie



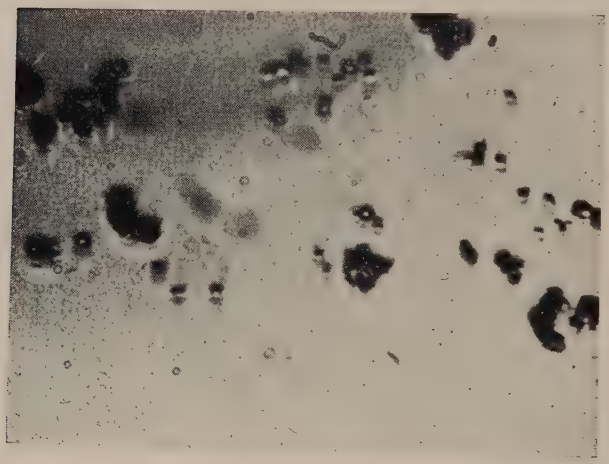
Röntgenbild (Kupferanode, Nickelblende)



Röntgenbild des Präparates Nr. 4 (vgl. Uebersichtstabelle 2)
(Kupferanode, Nickelblende)

TABELLE 6

Mikrophotographie und Röntgenbild des Präparates Nr. 1
(vgl. Uebersichtstabelle 2)

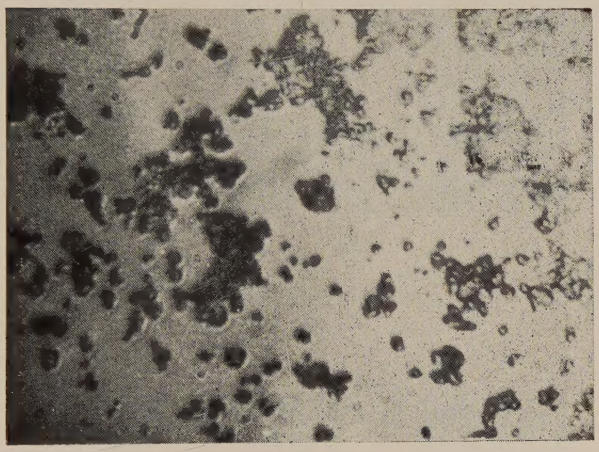


Mikrophotographie

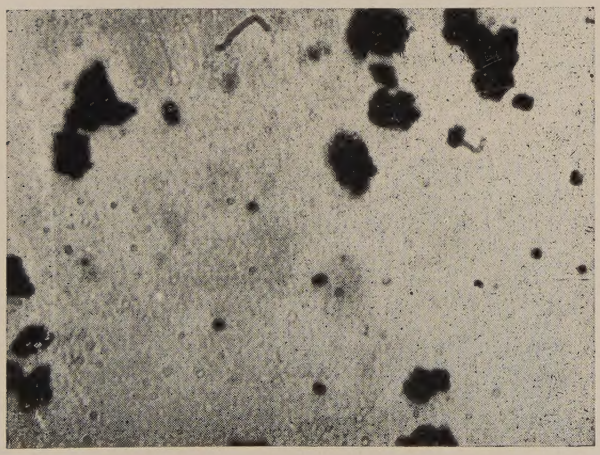
Röntgenbild (Kupferanode, Nickelblende)

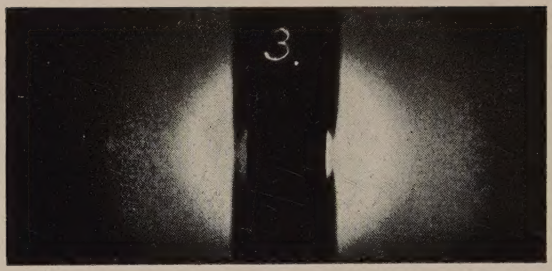
TABELLE 7

Mikrophotographie des Präparates Nr. 7
(vgl. Uebersichtstabelle 2)

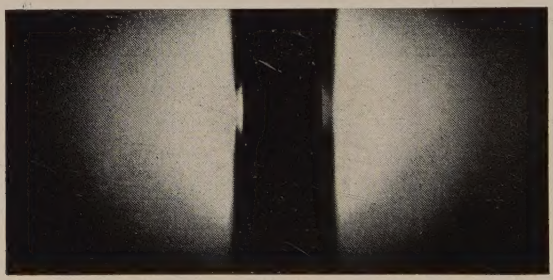


Mikrophotographie des Präparates Nr. 9
(vgl. Uebersichtstabelle 2)

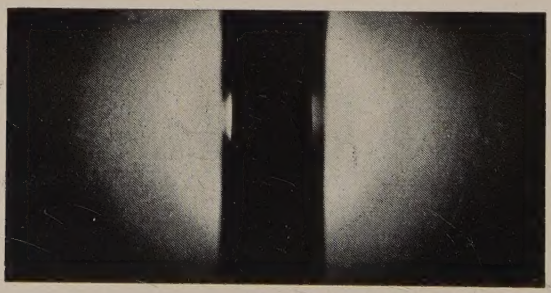




Röntgenbild des Präparates Nr. 1 (vgl. Uebersichtstabelle 2) durch Entfernung der Essigsäure Verhältnis Aluminium zu Essigsäure = 1 : 1,8 (Kupferanode, Nickelblende)



Röntgenbild des Präparates Nr. 9 (vgl. Uebersichtstabelle Nr. 2) (Kupferanode, Nickelblende)



Röntgenbild eines unter dem Namen „Essigsaure Tonerde-Dispert“ in den Handel gebrachten Präparates (Kupferanode, Nickelblende)

Buchdruckerei Hans Fahner, Lauf (Pegnitz)